

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-130067

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 2/16

識別記号

庁内整理番号  
6821-5H

⑭ 公開 昭和55年(1980)10月 8 日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ アルカリ蓄電池

⑯ 特 願 昭54-37094

⑰ 出 願 昭54(1979) 3 月30日

⑱ 発 明 者 篠本俊昭  
横浜市保土ヶ谷区星川 2 丁目16  
番 1 号古河電池株式会社内

⑲ 発 明 者 藤原邦彦  
東京都品川区二葉 2-9-15古  
河電気工業株式会社中央研究所  
内

⑳ 発 明 者 武田義照  
東京都品川区二葉 2-9-15古  
河電気工業株式会社中央研究所  
内

㉑ 出 願 人 古河電気工業株式会社  
東京都千代田区丸の内 2 丁目 6  
番 1 号

㉒ 出 願 人 古河電池株式会社  
横浜市保土ヶ谷区星川 2 丁目16  
番 1 号

㉓ 代 理 人 弁理士 森沢正人

明 細 書

1. 発明の名称 アルカリ蓄電池

2. 特許請求の範囲

1. 極板に直接接する部分にのみ親水化処理を施したポリビニルアルコール薄膜をセパレーターとして備えたことを特徴とするアルカリ蓄電池

2. 上記ポリビニルアルコール薄膜は結晶化度 24% 以上のものからなる特許請求の範囲第 1 項のアルカリ蓄電池。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、ガス気泡が付着しにくいセパレーターを備えた電圧、寿命両特性にすぐれたアルカリ蓄電池に係る。

アルカリ蓄電池用セパレーターとして電気抵抗が小で耐酸化性が大なるポリビニルアルコール薄膜（以下 PVA と称す）が開発されているがこの PVA をセパレーターとした電池は充放電時に正負両極より発生したガスが PVA セパレーターの表面に付着滞留し、そのため電極の反応面積が減少し、分極が増加し電圧低下を来し、PVA 本

来の電気抵抗の小なる特長即ち電圧特性の効果を充分發揮できない欠点があった。この欠点の改善方法として本発明者は先に親水化処理を開発した。しかるに、この親水化処理は一般に通マンガン酸塩水溶液の如き酸化性を有する溶液にて処理するので往々にして PVA は酸化劣化を受け、そのために PVA の機械的特性の低下及び耐酸化性の低下即ち寿命特性の低下をきたすおそれがあった。以上の如き親水化処理による難点を改善する処理方法として本発明者は既に幾多の開発をしたが、そのいずれもが親水化処理後更に改善処理の工程を加えねばならなかった。

この発明は、親水化処理による欠点を無くする事を目的とするが、親水化処理後更に改善のために叙上の如き工程を加えることをせずして、電圧特性、機械的及び寿命特性の諸特性の効果を發揮できるセパレーター構造とすることにより上記欠点を除去したものである。即ち、極板に直接接する部分にのみ親水化処理を施した PVA セパレーターを配したことを特徴とするアルカリ蓄電池で

(1)

(2)

BEST AVAILABLE COPY

特開昭55-130067(2)

ある。

一般に、セパレーターにガス気泡が付着し易いと電極板上にガス気泡が、極板に接するセパレーターに付着し、ガスの離脱浮上が阻害され、その結果電圧低下をもたらす。ところで、蓄電池内部においてガスが発生するのは電極表面からであって、セパレーターからはガスは発生しない。従って PVA の親水化処理は電極表面に接する層のみに施しておけば電圧低下を招く欠点は改善される。更に親水化処理を施さない部分は酸化劣化を受けないため機械的特性の低下及び耐酸化性を失うことによる寿命特性の低下は無くなる。即ち、極板に直接接する部分にのみ親水化処理を施した PVA をセパレーターとして使用することにより従来の如く全面を親水化処理した PVA をセパレーターとして使用する場合と同等の電圧低下を来さない電圧特性を示しながら且つ長寿命のアルカリ蓄電池を得ることができる。

ここで用いる PVA は重合度 1,000~2,500 望ましくは 1,500~2,000、ケン化度 95 モル% 以

(3)

して極めて小) の巾ずつ親水化処理し、中間部  $(2T+\alpha) \times 2$  長は非処理として残せばよい。或は袋状として数袋重ねて使用する場合は電極に直接接する一番内側の袋を該電極に隣接する他の電極に直接接することになる一番外側の袋とを親水化処理すればよい。又他種のセパレーターと併用する場合、例えば正極側に親水性の高い微孔性ポリプロピレン薄膜をセパレーターとして配した場合には負極に直接接する部分のみを親水性化処理すればよい。

これら PVA は極板上に巻きつけるか、或は極板間にはさみ込む等の方法で使用され、親水化処理された部分が極板に接するように配される。又他種のセパレーター、例えば微孔性ポリプロピレン、微孔性ポリエチレン、改質ポリエチレン等と併用することもできる。

極板間に介在される PVA セパレーターの枚数は電気抵抗が大きくなりすぎない範囲の 3 枚乃至 7 枚が好ましい。

以下実施例によって更に詳しく説明する。

(5)

上望ましくは 95 モル% 以上のポリビニルアルコールより製膜された厚さ  $20\mu\sim 75\mu$  のもの、或はこの PVA にアセタール化又は放射線照射等による架橋処理を施したもの、或はこの PVA に硼酸、硼砂等を反応させてゲル化させたもののいずれも使用できる。

而して、これら PVA は部分的親水化処理する前に予め非酸化性雰囲気中で加熱し、結晶化度を  $\alpha\%$  以上に高める必要がある。親水化処理を施さない部分の機械的特性と耐酸化性の寿命特性を保持させるためである。

親水化処理の方法としては過マンガン酸塩水溶液の如き酸化性溶液の浸漬か塗布のいずれでもよい。

親水化処理を施す部分は正負いずれかの電極又は両方の電極に直接接する部分で、例えばセパレーターを極板に渦巻状に  $\alpha$  回巻きつける場合は、極板の巾を T とした場合、セパレーターの両端より夫々  $2T+\alpha$  (セパレーターを巻き込むときのズレを防ぐ折り代 (シロ) 及び極板の厚さで T に比

(4)

実施例 1、夫々横 6 cm、縦 10 cm、の大きさを持つニッケル極、亜鉛極を 8 枚ずつ組合せて、10Ah の容量をもつニッケル亜鉛電池の A、B の 2 セルを組立てた。セパレーターとしては重合度 1,700、ケン化度 98.0~99.0 モル% の PVA より厚さ  $25\mu$  に製膜し、これを非酸化性雰囲気中で  $180^\circ\text{C} \times 2\text{hr}$  加熱し、かくして結晶化度を  $\alpha 52$  に高めた PVA を縦横  $25 \times 38\text{cm}$  に切って用いた。電池 A 用には、過マンガン酸カリウム 0.05 モル/L、水酸化カリウム 2 モル/L、の組成の 30% の水溶液中に 3 分間 PVA 全体を浸漬し、セパレーター全面に酸化処理を施し、水洗、乾燥して親水化した。電池 B 用には横方向の両端より  $12.5\text{cm}$  ずつのみを電池 A に用いたと同様の処理を施し、部分的親水化処理を施した。第 1 図はこの部分的親水化処理を施したセパレーター用 PVA とその PVA 上に配された電極との平面図である。図中両端 1 の斜線をした部分は巾  $12.5\text{cm}$  ずつ親水化され、中間部 2 は巾  $13\text{cm}$  が親水化されていない構造となっている。而して電池 A、B の夫々のセパレーター上に、そ

(6)

特開昭55-130067(3)

の縦方向に沿って上下に2枚の亜鉛極3を間隔をおいて配し、次にセパレーターの横方向に沿って筒状に亜鉛極をこのセパレーターで3回巻きにした。第2図はかくして電池B用の部分的親水化処理を施したセパレーターを上記の如く電極に巻きつけたもの、平面（一部破砕）図である。図中リード4につながれた亜鉛電極3に直接接する部分を親水化処理したPVAノを第一層として巻き、第二層は電極には直接接しないので親水化処理をしない部分2が巻かれ続いて第三層は、上記亜鉛電極の両側に配されるニッケル電極に夫々直接接するので親水化処理を施したPVAノを巻いた構成となっている。つまりかくして3回巻きしたものを縦方向の中心折り曲げ部（図の5）よりU字形に折り曲げて、そのU字形の中央谷部にニッケル極6を挿入させ、もう一方のニッケル極6をU字形の外側に配した構造としたユニット4組で電池を組立てた。第3図はかくして組立てられたこの発明によるアルカリ蓄電池BのX-X'（第2図）断面図である。電池A用としては全面を親水化処

(7)

処理し、電池Bに用いるものは横方向の一方より1.25cmを親水化し、残りは親水化されていない構成とした。第4図はかくの如く処理された電池B用のPVAの平面図である。実施例ノと同様の巻方でPVAのセパレーターを亜鉛極に2回巻きつけた。而して電池Bの場合は親水化された部分が亜鉛極に直接接するような構成とした。第5図はかくの如く電池Bに巻きつけたもの、平面（一部破砕）図であり、第6図はそのY-Y'（第5図）断面図でニッケル側は微孔性ポリプロピレン薄膜7を配する構成とし、A、B両電池を組立てた。これらのA、B両電池を10A放電したときの平均電圧は電池Aで1.530V、Bでは1.525Vで殆んど両者間に電圧の差は認められなかったが寿命試験を10A放電で行ったところ、電池Aは235サイクルで寿命がなくなったがこの発明によって組立てられた電池Bは300サイクルを経過しても異常は認められずに優れた寿命特性を示した。

## 実施例3

実施例ノと同サイズの銀極、亜鉛極を夫々8枚

(9)

理したPVAセパレーターを用いて他は電池Bと同様の手順で組立てた。上記の如く組立てられたA、B両電池を10A放電した時の平均電圧は電池Aが1.520V、電池Bは1.518Vで電圧特性に殆んど差はなかったが10Aで1時間放電し、2Aで6時間充電するのを1サイクルとして寿命試験を行ったところ電池Aは256サイクル目に放電できなくなり電池の寿命はなくなったが、この発明によって組立てられた電池Bは300サイクルを経過しても異常は認められずに優れた寿命特性を示した。

## 実施例2

夫々横6cm、縦10cmの大きさをもつニッケル極と亜鉛極を8枚ずつ組合せて10Ahの容量をもつニッケル亜鉛電池A、Bの2セルを組立てた。セパレーターとしては実施例ノと同一の材料の25μ厚のPVAを非酸化雰囲気中で160℃×2hr加熱して結晶化度を25%に上げたものを縦25cm、横26cmに切取ってセパレーター用とした。電池A用のPVAは実施例ノと同様の方法で全面親水化

(8)

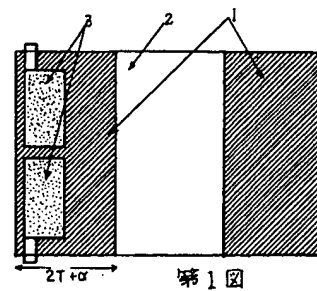
用いて10Ahの容量をもつ銀、亜鉛電池A、Bの2セルを組立てた。使用するセパレーターも実施例ノと同等で、電池構成も実施例ノと同様、即ち上下2つの亜鉛極をセパレーターで3回巻きし、その中央でU字形に折り曲げU字形谷部に銀極を配する構成としたユニット4組で電池を組立てた。これらの電池を10A放電したところ電池Aでは1.475V、電池Bでは1.472Vで殆んど電圧の差は認められなかったが寿命試験を10A放電で継続して行ったところ電池Aは85サイクルで放電できなくなったがこの発明によって組立てられた電池Bは200サイクルを経過しても殆んど容量減少は認められずに優れた寿命特性を示した。

叙上の如く、この発明によって組立てられたアルカリ蓄電池は電圧特性、寿命特性共に優れ、ニッケル-カドミウム、銀-カドミウム、ニッケル-亜鉛、銀-亜鉛、空気-亜鉛、ニッケル-鉄、空気-鉄、アルカリマンガン、等のアルカリ蓄電池に適用して有効である。

※ 図面の簡単な説明

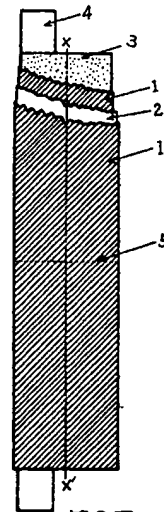
00

第1図は、この発明による両端部を親水化処理したPVAの平面図で、第2図は第1図に示したPVAをセパレーターとして電極に3回巻きつけたものの平面（一部破砕）図で、第3図は第2図に示したものと他電極とを電池に組立てたもののX-X'断面図である。

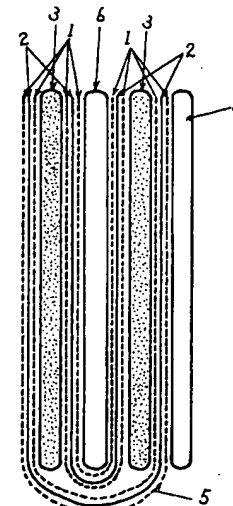


第1図

第4図は、この発明による片端部を親水化処理したPVAの平面図で、第5図は第4図に示したPVAをセパレーターとして電極に2回巻きつけたものの平面（一部破砕）図で、第6図は第5図に示したものと他種セパレーターとの併用して電池に組立てたもののY-Y'断面図である。



第2図

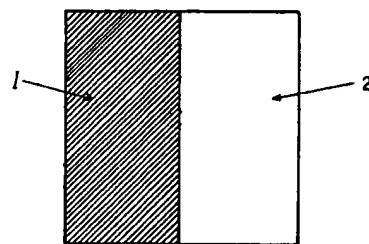


第3図

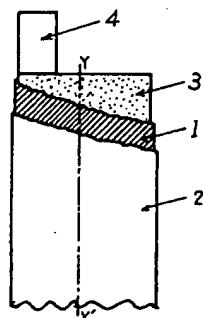
- 1: 親水化処理部分
- 2: 親水化処理していない部分
- 3: 亜鉛電極
- 4: リード
- 5: 中心折曲げ部
- 6: ニッケル電極
- 7: 微孔性ポリプロピレン薄膜

特許出願人 代理人 森 海 正 人

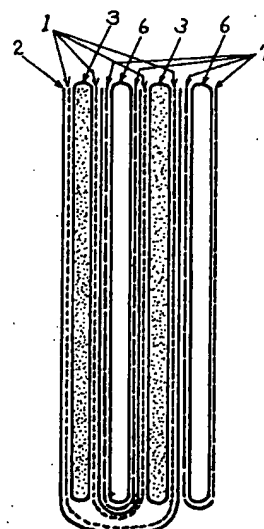
01



第4図



第5図



第6図

BEST AVAILABLE COPY